

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-17114

(43)公開日 平成5年(1993)1月26日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 1 B 31/02

識別記号

I 0 1 Z

Z A A

庁内整理番号

7003-4G

7003-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 3 頁)

(21)出願番号

特願平3-163058

(22)出願日

平成3年(1991)7月3日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 谷垣 勝巳

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内

(72)発明者 トーマス・エブソン

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内

(72)発明者 黒島 貞則

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内

(74)代理人 弁理士 内原 晋

(54)【発明の名称】 アルカリ金属をドーブしたフラーレン系超伝導物質の作製法

(57)【要約】

【目的】 フラーレンとアルカリ金属を混合物からなる超伝導体を高濃度に作製する方法を提供する。

【構成】 フラーレンとアルカリ金属を混合して熱処理することにより超伝導物質を作製する方法において、アルカリ金属とフラーレン(C₆₀群分子化合物)との混合物を熱によりアニーリングする前に超音波を用いて混合するか、あるいは混合する前にあらかじめフラーレンを細かく粉砕しておくか、あるいは混合物を熱によりアニーリングした後に、温度を段階的にゆっくりと下げているか、のいずれかの工程を有する。この方法により均一性が向上して超伝導体積比を大きくすることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属とフラーレン (C_n 群分子化合物) との混合体より構成される超伝導物質を熱処理により作る作製法において、これらの混合物を熱によりアニーリングする前に超音波を用いて混合する工程を有することを特徴とする作製方法。

【請求項2】 アルカリ金属とフラーレン (C_n 群分子化合物) との混合体より構成される超伝導物質を熱処理により作る作製法において、これらの混合物を混ぜ合わせる前にあらかじめフラーレンを細かく粉砕する工程を有することを特徴とする作製方法。

【請求項3】 アルカリ金属とフラーレン (C_n 群分子化合物) との混合体より構成される超伝導物質を熱処理により作る作製法において、これらの混合物を熱によりアニーリングした後に、温度をゆっくりと下げていく工程を有することを特徴とする作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭素化合物の一種であるフラーレン系物質とアルカリ金属の混合体より構成される超伝導体の作製方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 1985年にクロト (Kurotō) により、炭素からなるサッカーボール状のクラスタ分子 C_{60} および C_{70} 等の一連の C_n 系物質の存在が確認された。この物質は、1990年になってスモーリー (Smalley) 等の研究者によって合成技術が報告されて、単離合成への道が開かれた。最近、フラーレンをアルカリ金属と混合して熱により混合すると18Kで超伝導物質性が現れることがヘバード (Hebard) 等により報告されるに至り [ネイチャー (Nature) 1991年、350巻、18号、p660]、一連フラーレン系物質の重要性が認識されるようになった。さらに、ルビシウム (Rb) を混合すると28Kの超伝導転移温度が観測されることが報告されている [フィジカル・レビュー・レター (physical Review Letter) 1991年、66巻、21号、p2308]。これらの超伝導体の作製方法は、フラーレンをアルカリ金属と混合して炉の中で熱により電子がアルカリ金属からフラーレンへトープされた構造のものを作製するものであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、この作製方法では、混合したフラーレンとアルカリ金属が十分には均一に混合しないという欠点があった。従って、超伝導体になる部分の割合 (超伝導体積比) が非常に少ないという欠点があった。

【0004】 本発明はこのような状況から生まれたもので、フラーレンとアルカリ金属が均一に混合して、超伝導体積比が多い超伝導体の作製方法を提供するものであ

る。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、このような混合時に生じる不均一性を解決するために鋭意研究を進めた結果、下記の3種類の方法が有効であることを見いだした。

【0006】 (1) アルカリ金属とフラーレン (C_n 群分子化合物) との混合体より構成される一連の超伝導物質の作製法において、これらの混合物を熱によりアニーリングする前に超音波を用いて混合する工程を有することを特徴とする作製方法。

【0007】 (2) アルカリ金属とフラーレン (C_n 群分子化合物) との混合体より構成される一連の超伝導物質の作製法において、これらの混合物を混ぜ合わせる前にあらかじめフラーレンを細かく粉砕する工程を有することを特徴とする作製方法。

【0008】 (3) アルカリ金属とフラーレン (C_n 群分子化合物) との混合体より構成される一連の超伝導物質の作製法において、これらの混合物を熱によりアニーリングした後に、温度を段階的にゆっくりと下げていく工程を有することを特徴とする作製方法。

【0009】

【作用】 まず、我々はフラーレンとアルカリ金属を混合する実験を繰り返すうちに、これらの混合物に熱を与えることによる均一性が、フラーレンとアルカリ金属を混合した後で、熱処理前に超音波を用いて混合すると、熱処理時に非常に良く均一に混合して、電子がアルカリ金属からフラーレンに移動した超伝導体構造が多く生成することを見いだし本発明にいたった。超音波処理をする時間は、10分から60分程度が適当であった。また、超音波処理中に少し温度を上げると (約50℃) より効果的であることがわかった。これは、超音波処理によって、熱処理時にアルカリ金属が入り難い格子スペースにも入ることができるようになるためと考えられる。

【0010】 またあらかじめ混合する前にフラーレンを乳鉢等で細かく粉砕しておくことにより均一性が著しく向上することを見いだした。これは、通常の方法で約350~400℃で混合しようとする、フラーレンは微結晶化しているために、アルカリ金属が不均一にフラーレン中に熱拡散しているが、本方法によるとフラーレンが混合前に細かくアモルファス状になるので、熱拡散時にアルカリ金属が容易に均一良く拡散することができるためと考えられる。

【0011】 また、本発明者は熱処理が終了した後に、温度を急激に下げないでゆっくりと下げると、生成する超伝導体の割合が増加することを見いだした。これは、温度をゆっくりと下げることにより超伝導体になる構造がより大きく安定に生成するためであると考えられる。温度を急激に下げると熱処理時に激しく運動していた状態がそのまま固定されるので超伝導体部分の割合が減少

すると理解される。

【0012】（実施例1）炭素棒のアーカ放電により炭素粉末として生成したフラーレンをベンゼン溶液より抽出してC₆₀とC₇₀の混合物を取り出した。これを、エーテル処理した後にアルミナカラムによりトルエン/ヘキサン混合溶媒を用いてC₆₀を99.9%以上の高純度で得た。得られたC₆₀の粉末8.8mgを石英管にいれて4mgのRbをこれに加えた、その後石英管を700mTorrのヘリウム雰囲気で封管して、1時間の超音波処理をしたのち、390℃で74時間の熱処理を加えた。これを冷却後SQUIDにより測定したところ、マイスナー効果が確認され超伝導転移温度29Kが確認された。反磁性帯磁率より、超伝導になっている部分の割合を求めると、30%であることが確認され、通常の工程で作製したときの割合約10%程度を上まわっていた。

【0013】（実施例2）実施例1で用いたC₆₀を乳鉢で十分に粉砕したのち、8.5mgをRb4mgと混合して、石英管にいれて700mTorrのヘリウム雰囲気で封管して、390℃で74時間の熱処理を加えた。これを冷却後SQUIDにより測定したところ、マイスナー効果が確認され超伝導転移温度29Kが確認された。反磁性帯磁率より、超伝導になっている部分の割合をもとめると、20%であることが確認され、通常の工程で作製したときの割合約10%程度を上まわっていた。

【0014】（実施例3）実施例1で用いた8.5mgのC₆₀をRb4mgと混合して、石英管にいれて700mTorrのヘリウム雰囲気で封管して、390℃で

74時間の熱処理を加えた。これを温度を制御しながら、毎分1度の速度で冷却後、SQUIDにより測定したところ、マイスナー効果が確認され超伝導転移温度29Kが確認された。反磁性帯磁率より、超伝導になっている部分の割合をもとめると、20%であることが確認され、通常の工程で作製したときの割合約10%程度を上まわっていた。

【0015】（実施例4）実施例1で用いたC₆₀を乳鉢で十分に粉砕して8.5mg石英管にいれRb1mgとCs3mgを入れて700mTorrのヘリウム雰囲気で封管した。その後、50℃で超音波処理を1時間おこない十分に混合した後、390℃で74時間の熱処理をした。それを毎分1℃でゆっくりと冷却してSQUIDによりマイスナー効果を測定して、超伝導転移温度を測定したところ33Kであった。また、超伝導体部分の割合は、60%であった。

【0016】従来、C₆₀をドーピングしようとする研究がなされていた[ホルツァー(Holtzer)、サイエンス(Science)1991、vol.252、pp1154~1157]が、この報告では超伝導は現れなかった。これはCsはC₆₀中にドーピングされにくいためと考えられる。この実施例のようにRbとCsを共にドーピングするとCsをうまくドーピングできしかも超伝導転位温度をRbのみドーピングした場合より上げることができる。

【0017】

【発明の効果】このように、本発明の作製工程を用いれば、フラーレンとアルカリ金属の混合物からなる超伝導体を高濃度に作製できるのでその意義は大きい。なお実施例ではC₆₀を用いたが、C₇₀等でもよい。